⑫ 公 開 特 許 公 報 (A) 平4-33848

®Int. Cl. ⁵			5	識別記号	庁内整理番号	國公 [用 平成4年(平成 4年(1992) 2月 5日		
	32 29		15/08 47/06 65/64	R	7148-4F 7717-4F 2126-4F	,				
В	32	В	15/08 31/30	J	7148-4F 7141-4F	•				
# B B	29 29	K L	79:00 7:00 9:00		4F 4F · 窘	香請求 未請求	請求項の数	1 (全8頁)		

②発明の名称 金属箔積層フイルムの製造法

②特 願 平2-138357

②出 願 平2(1990)5月30日

⑩発 明 者 高 林 誠 一 郎 山口県宇部市大字小串1978番の10 宇部興産株式会社宇部

ケミカル工場内

@発明者今谷 克男山口県宇部市大字小串1978番の10 宇部興産株式会社宇部

ケミカル工場内

⑩発 明 者 三 井 一 昭 山口県宇部市大字小串1978番の10 宇部興産株式会社宇部

ケミカル工場内

⑪出 願 人 宇部 興産株式会社 山口県宇部市西本町 1 丁目12番32号

明和一番

1. 発明の名称

金属箔積層フィルムの製造法

2. 特許請求の範囲

芳香族テトラカルボン酸類となる方香族ジアミンなのれた15 μ m 酸類となるが、0.2~15 ボーンないのでは、15 ボーンが、15 ボーンが、15

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明の金属箱積層フィルムは、多層押出し成形で得られた芳香族ポリイミドフィルムからなる支持体が、極めて高い耐熱性、寸法安層押出はび機械的物性を有していると共に、該多層押出では、対イミドフィルムと金属箔との熱圧着性の芳香族ポリイミドの薄層と金属箔との熱圧着で接合されて

いるので、例えば、前記の金属箔積層フィルムが ハンダ浴などの高温に曝されても、その接着性が 充分に高いレベルで維持され、支持体フィルムが 実質的に熱劣化しないのである。

[従来技術の説明]

従来、金属箔と耐熱性フィルム (例えば、芳香族ポリイミド) 支持体とからなる複合材料 (例えば、銅張基板など) は、芳香族ポリイミドフィルムと金属箔とを『エポキシ樹脂などの熱硬化性接 若削』を介して熱接着することによって積層して製造されることが、一般的であった。

しかし、前記複合材料における熱硬化した接着 剤層は、適当な接着力が保持されうる常時使用温 度がせいぜい200℃以下であったので、ハンダ 処理などの高温に曝される加工工程、又は、高温 に曝される用途では使用できないという問題があ り、金属箔と耐熱性フィルムとの複合材料として はより耐熱性のあるものが期待されていた。

その対策として、耐熱性のある接着剤の検討が 種々行われているが、高い耐熱性を有する接着剤 例えば、『無接着剤型の複合材料』の製法としては、芳香族ポリイミド前駆体(芳香族ポリアミック酸)の溶液を、金属箱上で流延・製膜して、複合材料を製造する方法、あるいは、芳香族ポリイミドフィルム上に金属をメッキしたり、および/または、真空蒸着したりして、複合材料を製造

は、積層工程が高温を必要としたり、複雑な積層

工程を必要としたり、また、得られた積層体が充

分な接著性を示さないことが多いなどの問題があ

一方、熱硬化性の接着剤などをまったく使用し

ないで、芳香族ポリイミドフィルム支持体に金属

層が形成されている『無接着剤型の複合材料』を

製造する方法も、いくつか検討されている.

り、実用的ではなかった。

する方法が、提案されている。

しかし、前述の流延製膜法は、支持体層を充分 に厚くすることが極めて困難であったり、あるい は、製膜工程における溶媒の蒸発・除去工程が極 めて長時間となって生産性が低いという問題点が あった。また、前述の金属メッキ法及び/又は金

感蒸着法は、金属層の厚さを充分に厚くすることが困難であり、この点において生産性が低くかったのである。

さらに、最近、熱可塑性を有するポリイミドフィルムと金属箔との積層によって、積層材料を製造する方法(特開昭62-53827号公報)、および、金属箔と、二次転位温度を有する芳香族ポリイミドフィルムと、耐熱性の高い芳香族ポリイミドフィルムとを重ね合わせて、熱的に圧着することによって、積層材料を製造する方法(特開昭62-104840号公報、特公昭61-15825号公報)が提案されている。

しかし、前述の熱可塑性のポリイミド又はT 8 を有するポリイミドを使用して積層する方法で得られた積層材料は、支持体層が耐熱性、熱寸法安定性において低いレベルであったり、ハンダ浴中での高い温度の履歴を受けた場合の接着性(ハンダ耐熱性など)が低いという問題があった。

また、耐熱性および寸法安定性が高い芳香族ポリイミドとしては、ピフェニルテトラカルポン酸

類とフェニレンジアミン類とから得られた高耐熱性の芳香族ポリイミドが特公平2-373号公報などに提案されているが、前記の芳香族ポリイミドからなるフィルムは、前述のような公知の種々の方法などで、接着剤を用いて金属箔と接着しても、得られた積層体が、接着性、耐熱性において低いレベルであるという問題があった。

〔解決すべき問題点〕

この発明の目的は、ピフェニルテトラカルボン酸類とフェニレンジアミン類とから得られた高耐熱性の芳香族ポリイミド製のフィルムを主体と主義を関係と金属箔とが、熱硬化性の接着剤を主なると使用せずに、芳香族ポリイミドのみからなるを関係とからなる金属箔積層フィルるを容易に製造することができる方法を提供することをある。

[問題点を解決する手段]

この発明は、芳香族テトラカルボン酸類と複数個のベンゼン理を有する芳香族ジアミンとから得

以下、この発明について、図面も参考にして、 詳しく説明する。

第1図は、この発明の製造法において使用され る積層用の装置の概略を示す断面図である。

第2図は、この発明の製造法で製造される多層 押出ポリイミドフィルム (支持体フィルム)と金 展箔とからなる二層の金属箔積層フィルムの一例を示す断面図であり、第3図は、前記の多層押出ポリイミドフィルム(支持体フィルム)とその両側に積層された金属箔とからなる三層の金属箔積層フィルムの例を示す断面図である。

さらに、第4図および第5図は、この発明の製造法において使用される二層及び三層押出ポリイミドフィルムの例をそれぞれ示す断面図である。

この発明の製造法において使用されている多層 押出ポリイミドフィルム(支持体フィルム)は、 例えば、第4図及び第5図に示されているようう。 カルボン酸又はその酸二無水物、3,3',4,4'-ゼフェニルテトラ カルボン酸又はその酸二無水物、3,3',4,4'-ベッ ゾフェノンテトラカルボン酸又はその酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸 又はその酸二無水物などの芳香族テトラカルボン 酸類と、複数個(好ましくは2~5個)のベイミン と、複数個(好ましくは2~5個)のベイミン が環を有する芳香族ジアミンとから重合及びイミド』からなり、

(b)厚さ 0. 2 ~ 1 5 μm (好ましくは 0. 4 ~ 1 2 μm 、特に 0. 5 ~ 1 0 μm程度) である薄層 B」が、

「ピフェニルテトラカルボン酸類とフェニレンジアミン類とから得られた高耐熱性の芳香族ポリイミドカらなり、多層押出ポリイミドフィル厚さの多55%以上、特に60%以上の厚さであって、その厚さが6~200μm (好面)のであるを体層A」の少に160μm)の設置をは7~180μm (対面に10~160μm)の記述体層用のドープ液と適同用のドープ液との記述をはある。で積層されて構成されているものである。

前記の多層押出ポリイミドフィルムは、例えば、この出願人がすでに特許出願している『特願平1-317706号の出願明細書』に記載されている方法によって製造することができる。

すなわち、前記の多層押出ポリィミドフィルムは、芳香族テトラルボン酸類と複数個のベンゼン 環を有する芳香族ジアミン類とから得られた芳香 族ポリアミック酸が均一に溶解している第一の芳 香族ポリアミック酸溶液(薄層用のドープ液)と、 ピフェニルテトラカルボン酸類とフェニレンジア ミン類とから得られた芳香族ポリアミック酸が均 一に溶解している第二の芳香族ポリアミック酸溶 液(基体層用のドープ液)とを、二層以上の押出 し成形用ダイスを有する押出成形機へ同時に供給 して、前記ダイスの吐出口から両溶液を少なくと も二層の薄膜状体として平滑な支持体(金属製支 持体)上に連続的に押し出し、そして、前記支持 体上の多層の薄膜状体を乾燥し溶媒をかなり蒸発 して除去して自己支持性の多層フィルム(溶媒を 一部含有している)を形成し、次いで、支持体上 から該多層フィルムを剝離し、最後に、該多層フ ィルムを高温(250~600℃)で充分に加熱 処理することによって溶媒を実質的に除去すると 共にポリアミック酸をイミド化して、連続的に製 造することができる。

前記の多層押出ポリイミドフィルムは、全体の厚さが $6 \sim 250 \mu$ m、特に $8 \sim 200 \mu$ m、さらに好ましくは $10 \sim 150 \mu$ m程度であって、

唱が5~200cm、特に10~150cmである長 尺の多門フィルムであることが好ましい。

前記の多層押出ポリイミドフィルムは、電子間 競舞ないると、熱圧者性ののでは、電子間が が様状に関係をないるが をないるが でいるので でいるが でいるが でいるので でいので でいので でいるでいので でいるので でいるので でいるので でいるので でいるので でいので でいで でいで でいでので でいでので でいでので でいでので でいでのでで でいでので でいでので でいのでで でいので

この発明の金属箱積層フィルムでは、前記の多 周押出ポリイミドフィルムは、第4図に示すよう に、基体層Aと質層Bとからなる二層構造のフィ ルムであっても、また、第5図に示すように、基 体層Aとその両側の質層B及びB'とからなる三 眉構造のフィルムであってもよい。

前配の三層構造のフィルムは、熱圧着性の薄層

BとB'とがほぼ同じ厚さ(苺層の厚さの比B/B'が0.8~1.2、特に0.9~1.1の範囲内)であることが、カール性が極めて小さくなるので最適である。

また、前記の頑層 B を形成している芳香族ポリイミドは、ピフェニルテトラカルボン酸類を 6 0 モル%以上、特に 8 0 モル%以上含有する芳香族

この発明の金配箱和窓フィルムにおいて使用されている金配箱としては、鉄、アルミニウム、銅、金、銀、鉛、マグネシウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の金配または合金からなる翌官性の金配箱であればよく、特に、厚さが5~100μm、さらに好ましくは10~60μmであり、畑が5~200mである長尺の鋼箔を好適に挙げることができる。

この発明の製造法は、前述の『長尺の多層押出ポリイミドフィルム』の薄層上に、『長尺の金属箱』を、直接に(熱硬化性の接着剤などを全使用せず) 盤ね合わせて、その壁合体を一対のはロール間に供給して、280℃~550℃(好ましくは300~500℃)の圧若温度、および、10~5000㎏/四(好ましくは20~1000㎏/四程度)の熱ロール間線圧力で、連続的に熱圧者することによって行われるのである。

この発明の製造法において、熱圧着操作は、網 箱などの金瓜箱の熱劣化を防止するために、窒素 ガス、ネオンガス、アルゴンガスなどの不活性ガ スの雰囲気下、あるいは、網箱などの金瓜箱上に 熱劣化防止用の金瓜箔(例えば、ステンレス箔、 アルミニウム箱など)を登ね合わせて、高温での 加熱圧着をすることが好ましい。

この発明の製造法においては、例えば、第1図に示す装証を使用し、しかも、長尺の多層押出ポリイミドフィルムおよび金属箱を使用して、連続的に行うことができる。

この発明の製造法としては、第1図に示す装置 を使用して、原料供給ロール7から前記の長尺の 二層押出ポリイミドフィルム10(高耐熱性の基準 体層A及び熱圧着性の薄層Bからなり、その熱圧 着性の薄層Bを上向きとして)を、エキスパンダ ロール1、案内ロール2など経由で、緊張状態で、 一対の熱ロール3及び4(弾性ロール又は金属ロ ール)の間へ供給すると共に、一方、原料供給口 ール6から長尺の金属箱20を、エキスパンダロ ール1など経由で、緊張状態で、前記一対の熱口 ール間へ供給して、両者を直接に重ね合わせると 共に、熱ロール3及び4で熱圧着して、一体に積 層して、その積層体を必要であれば冷却して、最 後に、巻き取りロール5によって、巻き取り速度 1~200 cm/分、特に5~100 cm/分で連続 的に巻き取り金属箔積層フィルムを製造すること が好ましい。

また、この発明の製造法において、長尺の三層 押出ポリイミドフィルムを使用する場合には、前 記の第1図の装置における中央の原料供給ロール 7から前記の三暦押出ポリイミドフィルム10を 供給すると共に、上下の原料供給ロール6及び8 から金属箱20及び20'を同時に供給して、三 者を重ね合わせて熱ロール3及び4の間に供給す ることによって、熱圧着することができる。

(実施例)

以下、実施例および比較例を示して、この発明をさらに詳しく説明する。

実施例および比較例において、各ポリイミドフィルムについて、下記の各測定試験を行った。

引張試験は、ASTM D-882に準ずる方法で行い、引張強度、伸び率(破断点)、弾性率を測定した。

加熱収縮率は、試料フィルムを、400℃で2時間加熱し、次いで、徐々に冷却した際の寸法変化率を測定した。

線膨張係数は、400℃で熱処理した後の試料フィルムについて、50~300℃の範囲の温度において測定した。

また、実施例および比較例において、金属箱積 層フィルムの接着強度は、IPC-TM-(2.4. 9.)の『90°-剝離法』に従って測定し、また、 その耐ハンダ性は、IPC-TM-650(2.4. 13)に増拠した測定法で、288±5℃の温度 に維持したハンダ浴に、試料の金属箱積層フィル ムを、金属箔側とハンダ浴とが接触するように I 0 秒間浮かべて、金属箔積層フィルムの膨れ、剝がれなどの有無を目視で判断(良否を決定)する方法で行った。

実施例1

3,3',4,4'-ピフェニルテトカルボン酸二無水物 (s-BPDA) と、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (DADE) とを、N,N-ジメチルアセトアミド (DM Ac) 中で重合して、ポリマー濃度18重量%、溶液粘度5000ポイズの第一の芳香族ポリアミック酸溶液を調製した。

一方、s-BPDAと、パラフェニレンジアミン(PPD)とをDMAc中で重合して、モノマー湘度18重量%溶液粘度4500ポイズの第二の芳香族ポリアミック酸溶液を調製した。

前記の第一及び第二の芳香族ポリアミック酸溶液を使用して、二層押し出しダイスから、平滑な金属製支持体の上面に押し出して流延し、140 での熱風で連続的に乾燥し、固化フィルム(自己支持性フィルム、溶媒含有率:35重量%)を形 成し、その固化フィルムを支持体から剝離した後、加熱炉で、200℃から550℃まで徐々に昇温して、溶媒を除去すると共にポリマーのイミド化を行い、長尺の二層押出ポリイミドフィルム(幅:20cm)を製造した。この二層押出ポリイミドフィルムの各物性(引張試験、加熱収縮性、線形張係数)を第1表に示す。

前記の二層押出ポリイミドフィルムは、高耐熱性の芳香族ポリイミド(二次転移温度なし)からなる基体層 A が、厚さ32μmであり、熱圧着性の芳香族ポリイミド(二次転移温度280℃)からなる薄層 B が、厚さ3μmであった。

次いで、第1図に示す装置を使用して、原料供 給ロール7から前記の長尺の二層押出ポリイミド フィルム10をその薄層 B が上方とはった。 供給すると共に、一方、原料供として、からすると共にの 原料 H して、 両者といる 大の35 μ m の網箔 20を供給して、 続いて 大パングロール1などで重ね合わせて、 続いす条件 で 熱口ール 3 及び 4 へ供給して、 第1 表に示す条件 で 熱圧着し、 金属箔積層ポリイミドフィルムを製 造した。

前記の金属箔積層フィルムについて、その接着 強度(90°ー剝離、室温)および耐ハンダ性を 測定した。その結果を第1表に示す。

実施例2

熟圧着条件として、第1表に示す条件を採用したほかは、実施例1と同様にして、金属箔積層ポリイミドフィルムを製造した。

それらの金属箔積層フィルムの接着強度および 耐ハンダ性を第1表に示す。

実施例3

二層押出しダイスの吐出量を変化させて、第1 表に示す厚さの構成(基体層 A と薄層 B)の二層 押出ポリイミドフィルムを製造し、それらの二層 押出ポリイミドフィルムを使用したほかは、実施 例2と同様にして、金属箔積層ポリイミドフィル ムを製造した。それらの金属箔積層フィルムの接 着強度および耐ハンダ性を第1表に示す。

実施例4~7

三層押出しダイスを使用し、吐出量を変えたほ

かは、実施例1と同様にして、第2表に示す構成の三層押出ポリイミドフィルム (基体層Aの両側に熱圧着性の薄層BおよびB'を有する)を製造した。この三層押出ポリイミドフィルムの各物性(引張試験、加熱収縮性、線膨張係数)を第1表に示す。

前記の三層押出ポリイミドフィルムを原料供給 ロール7から供給し、原料供給ロール6及び8か ら長尺の銅箔を供給し、熱圧着条件を第1表に示 すようにした他は、実施例1と同様にして、各金 鷹箱積層ポリイミドフィルムをそれぞれ製造した。

前記の各金属箱積層フィルムについて、その接 着強度および耐ハンダ性を第2表に示す。

比較例1~2

実施例1で調製した第一の芳香族ポリアミック酸を使用して、一層押出しダイスを使用したほかは、実施例1と同様の成形条件で、二次転移温度280でを有する厚さ75μmの芳香族ポリイミドフィルム(単層フィルム、R. タイプという)を製造した。それらのフィルムの物性を第1表に

· 示す。

前記の単層の芳香族ポリイミドフィルムを使用し、第1表に示す熱圧着条件としたほかは、実施例1と同様にして、金属箔積層ポリイミドフィルムを製造した。その金属箔積層フィルムの接着強度および耐ハンダ性を第1表に示す。

比較例3

実施例1で調製した第一の芳香族ポリアミック酸を使用して、一層押出しダイスを使用したほかは、実施例1と同様の成形条件で、二次転移温度285℃を有する厚さ15μmの芳香族ポリイミドフィルム(単層フィルム、R2タイプという)を製造した。

実施例1で調製した第二の芳香族ポリアミック酸を使用して、一層押出しダイスを使用したほかは、実施例1と同様の成形条件で、二次転移温度を有していない厚さ60μmの芳香族ポリイミドフィルム(単層フィルム、S」タイプという)を製造した。

前述の原料供給ロール8からSiタイプの単層

フィルムを供給し、原料供給ロール7からR:タイプの単層フィルムを供給すると共に、原料供給ロール6から長尺の銅箔を供給し、第1表に示す 然圧着条件としたほかは、実施例1と同様にして 金属箔積層ポリイミドフィルムをそれぞれ製造し た。その金属箔積層フィルムの接着強度および耐 ハンダ性を第1表に示す。

第 1 表

	実施例1	実施例2	実施例3	更施例4	実施例 5	実施例6	実施例7	比較例(上較例2	比较 3
フィルムの種類		_M	二百	三塔	三语	E.B	三軍	単層 (R.)	単酒 (R,)	単層 単層 (S,) (R ₂)
フィルムの幅 ct	2 0	2 0	2 0	2 0	2 0	2 0	2 0	20	2 0	20 20
多層押出フィルムなどの厚き 全体 μ m 基体層A μ m 薄層B μ m 薄層B μ m	3 5. 0 3 2. 0 3. 0	3 5. 0 3 2. 0 3. 0	2 5. 0 2 4. 0 1. 0	2 5. 0 1 5. 0 5. 0 5. 0	7 5. 0 5 5. 0 1 0. 0 1 0. 0	7 5. 0 5 5. 0 1 0. 0 1 0. 0	7 5. 0 5 5. 0 1 0. 0 1 0. 0	7 5.0	7 5. 0	60.0 15.0
フィルム物性 引張試験 引張強度 kg/m² 伸び事 % 弾性率 kg/m² 加熱収縮率 (TD方向) % 線形張係数 (TD方向)	4 5. 9 4 1 8 3 0 0. 3 0	4 5. 9 4 1 8 3 0 0. 3 0	4 1. 5 3 9 8 7 0 0. 2 8	2 5. 0 3 2 6 0 8 0. 6 5	2 9. 0 3 4 6 6 7 0. 5 2	2 9. 0 3 4 6 6 7 0. 5 2	2 9. 0 3 4 6 6 7 0. 5 2	321 129 370 210	3 2. 1 1 2 9 3 7 0 2. 1 0	
(×10-3cm/cm/C) 金属指 種類 厚さ μm 使用抄数	1. 3 #### (Cu) 3 5 1	1.3 解释 3.5 1	1.0 研稿 3.5 1	2. 1 #R/E 3 5 2	1. 7 紹名 3.5 2	1.7 #### 3 5 2	新香 3 5 2	មករិច្ច័ 3 ភិ	時 后 3.5	新花 3 5 1
金属指租層フォルムの租層条件 関わ合わせ順 圧著温度 上部熱ロール で 下部熱ロール で 熱ロール間線圧力 kg/cm 引き取り速度 cm/分	二届 — Cu 3 8 0 3 8 0 1 5 0 3 0	二 周 - Cu 3 5 0 3 5 0 1 5 0 3 0	二層 - Cu 3 5 0 3 5 0 1 5 0	Cu-=Ri-Cu 3 8 0 3 8 0 2 0 0 3 0	Cu- = 75 Cu 3 8 0 3 8 0 3 5 0 3 0	Cu-=76 - Cu 3 5 0 3 5 0 3 5 0 3 5 0 3 0	Cu·三階·Cu 3 0 0 3 0 0 3 5 0 3 0	Cu-P, -Cu 4 2 0 4 2 0 2 0 0 3 0	Cu-R ₁ -Cu 3 8 0 3 8 0 2 0 C 3 0	\$1-Rz-Cu 3 5 0 3 5 0 2 0 0 3 0
金属箔積層フィルムの性状 接着強度 上部 kg/cm 下部 kg/cm 耐ハンダ性	2.0	1.0	0.7 良好	3.3 2.8 配子	3. 7 2. 5 是好	2.5 2.5 良好	0.6 0.8 與 子	3.5 3.1 膨れあり	3.5 3.8 膨れあり	<u>1.2</u> 膨れあり

〔本発明の作用効果〕

この発明の金属箔積層フィルムの製造法は、優れた金属箔積層フィルムを、容易に再現性よく製造することができる方法である。

前記の金属箔積層フィルムは、その支持体である『多層押出ポリイミドフィルム』が、そうでで基体であるといると共に、その少なイミドのに熱なられていると共にの芳香族ポリイミドからを持体である。であると共に、被しているもので気が、またが、またが、ないの金属箔と多層押出ポリイミを通過していると共に、ないの金属箔積にあり、極端と多層押出ポリイミを動きに優れており、特に耐いな性が高い優れたものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、この発明の製造法において使用される積層用の装置の概略を示す断面図である。

第2図は、この発明の製造法で製造される多層

押出ポリイミドフィルム(支持体フィルム)と金属箱とからなる二層の金属箱積層フィルムの一例を示す断面図であり、第3図は、前記の多層押出ポリイミドフィルム(支持体フィルム)とその両側に積層された金属箱とからなる三層の金属箱積層フィルムの例を示す断面図である。

さらに、第4図および第5図は、この発明の製造法において使用される二層及び三層押出ポリイミドフィルムの例をそれぞれ示す断面図である。

A:基体層、B及びB';薄層

1 および2; エクスパンダロール、3 および 4; 熱ロール、5: 巻き取りロール、6、7 およ び8; 原料供給ロール、9; 加熱炉、10; 多層 押出フィルム、20; 金属箔。

特許出願人 字部興産株式会社



